

Rec'd PCT 19 JUL 2004

17.01.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 1月18日

REC'D 14 MAR 2003

出願番号

Application Number:

特願2002-010764

[ST.10/C]:

[JP2002-010764]

出願人

Applicant(s):

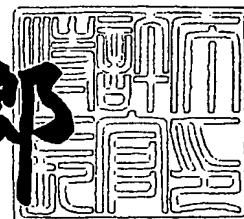
科学技術振興事業団
株式会社荏原製作所
札幌エレクトロプレイティング工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3010164

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P014P09

【提出日】 平成14年 1月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C25D 3/56

【発明者】

 【住所又は居所】 北海道札幌市北区新琴似1条9-7-8

 【氏名】 成田 敏夫

【発明者】

 【住所又は居所】 北海道札幌市中央区大通西18-1-36 インフィニ
 ート大通801

 【氏名】 林 重成

【発明者】

 【住所又は居所】 北海道札幌市北区北22条西3-1-23 フラワーN
 22 505

 【氏名】 吉岡 隆幸

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4-2-1 株式会社荏原総合研
 究所内

 【氏名】 八鍬 浩

【発明者】

 【住所又は居所】 北海道札幌市西区発寒6条5-2-21 コーポ6条2
 01

 【氏名】 相馬 道明

【特許出願人】

 【識別番号】 396020800

 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

 【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

【特許出願人】

【識別番号】 592001056

【氏名又は名称】 札幌エレクトロプレイティング工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリまたはアルカリ土類金属イオン含有浴を用いた電解めっきによるRe-Cr合金皮膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 過レニウム酸イオンを0.0001mol/l以上2.0mol/l未満、クロム(III)イオンを0.001より多く10.0mol/l以下、かつ、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも1種以上のイオンを0.001以上10.0mol/l以下含有し、pHが0～8、液温が10～80℃である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とする電解めっきによるRe-Cr合金皮膜の形成方法。

【請求項2】 形成される合金皮膜の組成が、原子組成で $0\% < \text{Re} < 98\%$ 、不可避免的な不純物を除いて残りがCrであることを特徴とする請求項1記載の電解めっきによるRe-Cr合金皮膜の形成方法。

【請求項3】 めっき浴が、全金属イオン濃度に対して0.1以上15.0当量以下の濃度の有機酸を含有することを特徴とする電解めっきによるRe-Cr合金皮膜の形成方法。

【請求項4】 めっき浴が、0.0001mol/l以上5.0mol/l以下のアンモニウムイオンおよび/または0.0001mol/l以上5.0mol/l以下のホウ酸を含有することを特徴とする電解めっきによるRe-Cr合金皮膜の形成方法。

【請求項5】 めっき浴が、0.0001mol/l以上5.0mol/l以下の臭素イオンを含有することを特徴とする電解めっきによるRe-Cr合金皮膜の形成方法。

【請求項6】 めっき浴が、0.0001mol/l以上5.0mol/l以下の硫酸イオン、0.0001mol/l以上5.0mol/l以下の塩化物イオンを含有することを特徴とする電解めっきによるRe-Cr合金皮膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高温装置部材用の耐食合金皮膜などに用いられるRe-Cr合金皮膜の形成方法に関わる。

【0002】

【従来の技術】

ジェットエンジンやガスタービンのブレードなどに用いられるNi基超合金基材は耐酸化性や耐腐食性が強く求められる。このため、表面にAl等の拡散処理を行い、例えば、 Al_2O_3 皮膜を施して高温耐酸化性を得ている。しかし、その性能は十分ではなく、基材にPtなどを用いた拡散バリアーを設けるなどの手段が開発されている。この拡散バリアー層としてReを用いると耐高温腐食性が向上させることができる。また、Reは、耐熱衝撃性に優れ、ロケットエンジンの燃焼器などの各種燃焼器や高温用ノズルなどの高温部材として使用されている。これまで、Re皮膜やRe合金皮膜の形成方法としては下記のようなものが知られている。

【0003】

(1) スパッタ法または物理蒸着法

膜厚や組成の制御が容易である一方、①基材の大きさや形状に制限が多い、②装置が大掛かりで、操作も複雑である、③欠陥やき裂の多い皮膜が形成される、などの問題点を持つ。

(2) 溶射法

①欠陥の多い皮膜が形成される、②薄い膜($10\mu m$ 以下)の形成に不向きである、③歩留まりが悪く不経済である、などの問題点を持つ。

(3) Re合金の電解めっき方法

Re含有量が最高で50重量%(原子組成ではより低い割合となる)のNi-Cr-ReやRe含有量が最高で85重量%(63原子%)の電気接点用のRe-Ni合金のめっきなどが知られているが、Reの含有量が低い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、スパッタ法や物理蒸着法などでは解決できない複雑形状への施工を可能にすると共に、溶射法では解決できない薄膜施工、および、両者と比較して安価に、かつ簡便にRe-Cr合金皮膜を電解めっきで形成する方法を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、浴中に、適当な種類および濃度のアルカリまたはアルカリ土類金属イオンを含ませることで、過レニウム酸イオンの活量を制御できることを見出した。それによって、皮膜組成を自由に制御可能なRe-Cr合金皮膜の電解めっき方法を開発した。

【0006】

すなわち、本発明は、過レニウム酸イオンを 0.0001mol/l 以上 2.0mol/l 未満、クロム(III)イオンを 0.001 より多く 10.0mol/l 以下、かつ、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも1種以上のイオンを 0.001 以上 10.0mol/l 以下含有し、pHが $0\sim 8$ 、液温が $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とするRe-Cr合金の電解めっき方法であり、これによって、原子組成が $0 < \text{Re} < 98\%$ の範囲で、皮膜組成を自由に制御することが可能となる。

【0007】

過レニウム酸イオンが 0.0001mol/l 未満では、めっき中にReは含まれず、 2.0mol/l より多いとめっき中にCrが含まれなくなる。また、クロム(III)イオンが、 0.001mol/l 以下では、めっき中にCrが含まれず、 10.0mol/l より多いと不溶性物を生じて液の流動性が損なわれる。

【0008】

さらに、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも1種以上のイオン濃度が 0.001mol/l 未満では、 ReO_4^- 活量抑制の効果が小さく、 10.0mol/l より多くしても効果はそれ以上大きくならない。したがって、過レニウム酸イオンを 0.0001 以上 2.0mol/l 未満、クロム(III)イオンを 0.001 より多く 10.0mol/l 以下、かつ、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも1種以上のイオン濃度を 0.001 以上 10.0mol/l 以下に限定した。

【0009】

めっき浴のpHは $0\sim 8$ 、めっきが行われる液温は $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ が好ましい。これらによって、被覆力が高く、組成が均一なめっきが得られる。pHが 0 未満ではめっきの被覆力が低下し、 8 より大きいと不溶性物質が多く液の流動性が損なわれる。

また、めっきが行われる液温が10℃より低いと電解析出効率が著しく低下し、80℃より高いと被覆力が低下する。したがって、浴のpHは0～8、めっきが行われる液温は10～80℃に限定した。より好ましくは、浴のpHが2～5、めっきが行われる温度が20～40℃である。

【0010】

また、本発明は、形成される合金皮膜の組成が、原子組成で $0\% < \text{Re} < 98\%$ 、不可避免的な不純物を除いて残りがCrであることを特徴とする上記の電解めっき方法であり、これによって、被めっき材に、基材の種類および目的に応じた機能を付与することが可能となる。

【0011】

また、本発明は、めっき浴が、有機酸を含有することを特徴とする上記の電解めっき方法であり、これによって、皮膜組成の制御が容易になる。有機酸の種類および濃度を特定することによって、より正確に皮膜組成の制御を可能とする。有機酸濃度が、全金属イオン濃度に対して0.1当量未満であると十分な効果は得られず、15.0当量より多いと不溶性物を生じ、液の流動性を損なう。したがって、有機酸濃度は0.1以上15.0当量以下に限定した。

【0012】

有機酸は、ヒドロキシカルボン酸、カルボン酸およびアミノ酸が選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。ヒドロキシカルボン酸は、乳酸、ヒドロキシ酪酸、グリコール酸、マンデル酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、クエン酸またはこれらの可溶性塩から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。カルボン酸は、ギ酸、プロピオン酸、酢酸、シュウ酸、アクリル酸、マロン酸、エチレンジアミン4酢酸またはこれらの可溶性塩から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。アミノ酸は、グリシン、アラニン、プロリン、バリン、ロイシン、イソロイシン、メチオニン、セリン、システイン、アスパラギン、グルタミン、チロシンから選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【0013】

また、本発明は、 0.0001mol/l 以上 5.0mol/l 以下のアンモニウムイオンおよび/または 0.0001mol/l 以上 5.0mol/l 以下のホウ酸を含有することを特徴とする上記

の電解めっき方法であり、これによって、浴を安定化し、厚さの均一な皮膜形成を可能とする。アンモニウムイオンまたはホウ酸が、 0.0001mol/l 未満ではめっき斑が生じ、 5.0mol/l より多いと不溶性物を生じ、液の流動性を損なう。したがって、アンモニウムイオンおよびホウ酸は 0.0001mol/l 以上 5.0mol/l 以下に限定した。

【0014】

また、本発明は、めっき浴が、 0.0001mol/l 以上 5.0mol/l 以下の臭素イオンを含有することを特徴とする上記の電解めっき方法であり、これによって、有毒な塩素ガスの発生を抑制する。臭素イオン濃度が、 0.0001mol/l 未満では、効果がみられず、 5.0mol/l より大きいとBrを主成分とするガスを発生してしまうため、臭素イオン濃度は 0.0001mol/l 以上 5.0mol/l 以下に限定した。

【0015】

また、本発明は、めっき浴が、 0.0001mol/l 以上 5.0mol/l 以下の硫酸イオン、 0.0001mol/l 以上 5.0mol/l 以下の塩化物イオンを含有することを特徴とする上記の電解めっき方法であり、これによって、液間電圧の低下、およびめっきの被覆力向上が可能となると共に、安定した皮膜組成を得ることができる。上記のイオンが 0.0001mol/l 未満ではこれらの効果は不十分であり、 5.0mol/l より多いと不溶性物を生じ、液の流動性を損なう。したがって、これらのイオン濃度は 0.0001mol/l 以上 5.0mol/l 以下に限定した。

【0016】

【実施例】

実施例 1

基材として銅板を脱脂洗浄して用いた。めっき液は、 K^+ イオン濃度を 1.0mol/l とし、 K^+ 以外の浴成分として、 ReO_4^- ： 0.1mol/l 、 Cr^{3+} ： 0.5mol/l 、酢酸： 1.5mol/l 、塩化アンモニウム： 0.5mol/l 、臭化アンモニウム： 0.5mol/l を添加した水溶液からなるめっき浴を用いた。pHは硫酸と水酸化ナトリウムで4に調整し、液温は 35°C とし、電流密度は 100mA/cm^2 で電解めっきを行った。

【0017】

実施例 2

K^+ イオン濃度を2.0mol/lとした以外は実施例1と同じ条件で電解めっきした。

比較例 1

K^+ イオン濃度を0mol/lとした以外は実施例1と同じ条件で電解めっきした。

【0018】

図1に、実施例と比較例のめっき皮膜組成と、めっき浴中の K^+ 濃度の関係を示す。これより、 K^+ が多くなるにしたがって、図1に示すように、めっき皮膜中のRe濃度が低下する様子が分かる。

【0019】

【発明の効果】

高温装置部材用耐食合金皮膜などに用いられるRe-Cr合金を、水溶液電解めっきによって形成できることで、複雑形状を持つ装置部材に対しても、簡便に、かつ安価に耐熱・耐食性を付与することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

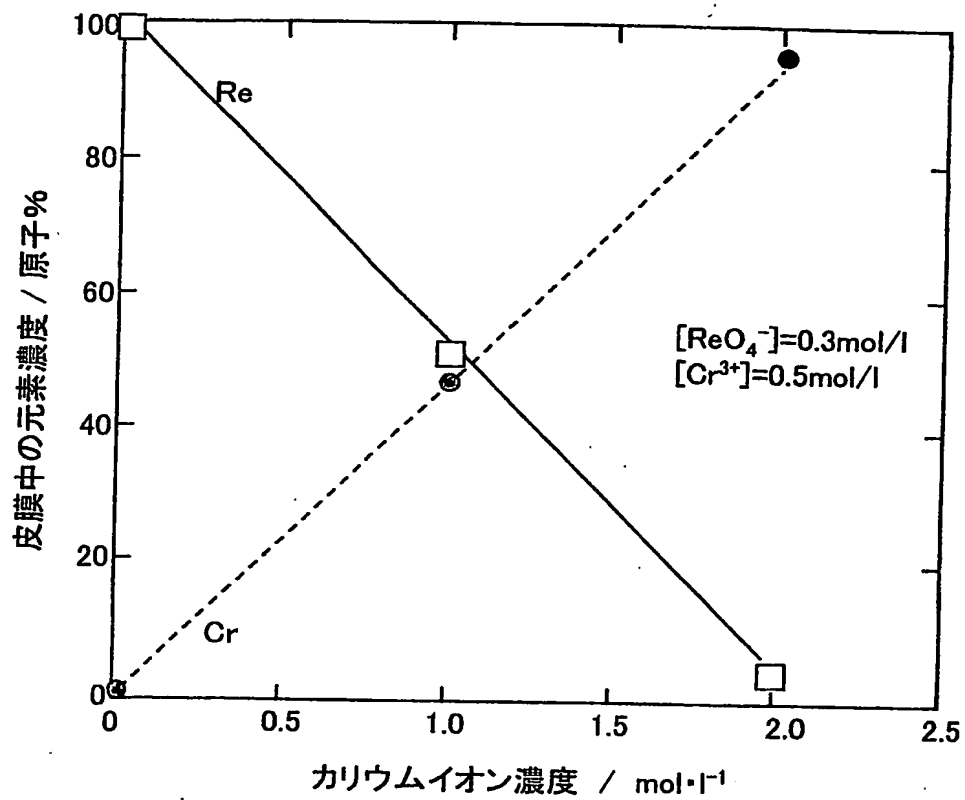
【図1】

図1は、実施例と比較例のめっき皮膜組成とめっき浴中の ReO_4^- と Cr^{3+} のモル濃度およびモル濃度比の関係を示すグラフである。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スパッタ法や物理蒸着法などでは解決できない複雑形状への施工を可能にすると共に、溶射法では解決できない薄膜施工、および、両者と比較して安価に、かつ簡便にタービンブレードなどの高温装置部材用の耐食合金皮膜などに用いられるRe-Cr合金皮膜を水溶液電解めっきで形成する方法を提供する。

【構成】 過レニウム酸イオンを0.0001mol/l以上2.0mol/l未満、クロム(III)イオンを0.001より多く10.0mol/l以下、かつ、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも1種以上のイオンを0.001以上10.0mol/l以下含有し、pHが0～8、液温が10～80℃である水溶液からなるめっき浴を用いる。合金皮膜の組成は、原子組成で $0\% < \text{Re} < 98\%$ 、不可避的な不純物を除いて残りをCrとすることができる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日

[変更理由] 名称変更

住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名 科学技術振興事業団

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000239]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区羽田旭町11番1号
氏 名	株式会社荏原製作所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592001056]

1. 変更年月日 1991年12月26日

[変更理由] 新規登録

住 所 北海道札幌市西区発寒13条12丁目2番15号
氏 名 札幌エレクトロプレイティング工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.